

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 200334040

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

牡蛎壳填料缺氧—好氧生物滤池

脱氮除磷特性研究

Removal Behavior of Nitrogen and Phosphorus by Oyster
Carrier in Anoxic-Aerobic Biofilter

申 茜

指导教师姓名: 熊小京 副教授

专 业 名 称: 环 境 工 程

论文提交日期: 2006 年 5 月

论文答辩时间: 2006 年 6 月

学位授予日期: 2006 年 月

答辩委员会主席:

评 阅 人:

2006 年 6 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。
本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以
明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学
有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电
子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学
校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，
有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适
用本规定。

本学位论文属于

1、保密（ ），在 年解密后适用本授权书。

2、不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

摘 要

化肥、洗涤剂、农药和各种其它化学物质的普遍使用,使得城市污水中的氮、磷含量不断增加,给天然水体带来各种隐患。所以我国制定了更严格的氮磷排放标准,这就意味着今后绝大多数城市污水和工业废水处理厂都要考虑氮磷的处理。因此,设计研究一种新型高效的工艺,对含氮磷量高的污水进行脱氮除磷处理是国内外环境工作者所面临的机遇和挑战。

本研究采用缺氧—好氧生物滤池工艺,以海产废弃物牡蛎壳作为填料,通过改变不同的进水条件,系统地研究了滤池中脱氮除磷的生化过程,填料牡蛎壳的溶解特性与磷酸盐沉淀发生的规律,以期待实现生物和化学的协同作用完成脱氮除磷过程,具体的研究结果如下:

(1) 缺氧生物滤池中能够产生厌氧和缺氧的交替环境,可以为反硝化聚磷菌的富集提供条件,完成生物反硝化除磷行为。同时,填料中含有丰富的碳酸钙可以在 COD 消化时产生钙离子,和磷酸根结合生成沉淀,实现化学除磷过程;

(2) 好氧曝气生物滤池能够富集大量的硝化细菌,在各进水条件下均能保持良好的硝化活性,氨氮去除率在 95% 以上;

(3) 在缺氧柱底部氮磷和 COD 的去除效果最明显;

(4) 钙离子的溶出和磷酸盐的沉淀在缺氧柱中部开始达到平衡状态。增大回流比,会促使化学平衡点向缺氧柱底部推移;

(5) 当进水氨氮浓度为 100mg/L, $\text{PO}_4\text{—P}$ 为 5mg/L, 碳氮比为 7:1, 回流比为 1:1 时, 可以达到系统最佳脱氮除磷效果;

(6) 缺氧生物滤池生物膜中优势菌是异养菌, 生物量最高(以蛋白质和 DNA 表示), 好氧生物滤池生物膜活性很强, 优势菌为生长缓慢的自养菌, 生物量稍低。

关键词: 生物滤池; 反硝化除磷; 钙

Abstract

The increase of nitrogen and phosphorus in wastewater, with the development of fertilizer, detergents and other materials, results in the degradation of nature water. The government in China has established the special standard to control the concentration of nitrogen and phosphorus in effluent before wastewater flows in rivers, lakes and seas. This means that almost all wastewater treatment industries should think of the removal of nitrogen and phosphorus. So it is necessary for environmental operators to design and research a new and effective technique to remove nitrogen and phosphorus in wastewater.

Oyster shell, a kind of waste products as carriers was applied in anoxic-aerobic biofilter in this research. In the paper, the behavior of anoxic phosphate uptake, the rule of oyster shell dissolving and phosphate precipitation were investigated in order to implement the process of biological and chemical cooperation to remove nitrogen and phosphorus. The results were as follow:

(1) Anaerobic and anoxic environment can be in anoxic biofilter by turns, which was helpful to anoxic dephosphatation cell proliferation. And plenty of CaCO_3 containing in oyster shells can dissolve out Ca^{2+} , which can react with phosphate to form precipitation in digestion of COD;

(2) High ammonia removal efficiency can be achieved contributed to large amount of nitrify cells in aerobic biofilter at different influent conditions;

(3) The removal effect of nitrogen and phosphorus was the most distinctive, and the velocity of phosphate precipitation and anoxic phosphate uptake was maximum in the bottom of anoxic biofilter, then slowed with the height;

(4) The equilibrium between CaCO_3 dissolving and phosphate precipitation

was detected at sampling point A3. When circumfluence value was increased, the equilibrium moved toward the bottom;

(5) The optimal dephosphatation and denitrification efficiency can be achieved at initial concentration of ammonia and phosphate was 100mg/L and 5mg/L, C:N and r was 7:1 and 1:1;

(6) Predominance bacterium was heterotrophs, which contain higher biomass (expressed as protein and DNA), in anoxic biofilter; while autotrophs, which has low growth rate, was dominant and active in aerobic biofilter.

keyword: anoxic-aerobic biofilter; anoxic dephosphatation; alcium

目 录

摘 要	I
Abstract	II
目 录	IV
第一章 绪 论	1
1.1 生物法脱氮除磷的原理和工艺	1
1.1.1 生物法脱氮原理	1
1.1.2 生物法除磷原理	4
1.1.3 生物法同步脱氮除磷的工艺	5
1.2 生物法与化学法结合的脱氮除磷的原理和工艺	9
1.2.1 化学法除磷的原理与方法	9
1.2.2 生物法与化学法结合的生物除磷工艺	10
1.3 生物法脱氮除磷的新技术和研究进展	11
1.3.1 反硝化除磷机理	11
1.3.2 反硝化除磷工艺的研究进展	12
1.3.3 国外研究进展	13
1.3.4 国内研究进展	16
1.4 生物滤池在污水中脱氮除磷中的应用	16
1.4.1 生物滤池的特点	16
1.4.2 生物滤池的优点	17
1.4.3 曝气生物滤池特点	17
1.4.4 曝气生物滤池的主要形式	17
1.4.5 曝气生物滤池在脱氮除磷中的研究现状	19
1.5 论文的选题意义	22
1.6 论文的研究内容	23
第二章 缺氧-好氧生物滤池脱氮除磷的特性研究	24
2.1 材料和方法	24

2.1.1 装置与流程	24
2.1.2 原水组成	25
2.1.3 启动方式	25
2.1.4 操作方法	25
2.1.5 分析方法	26
2.2 结果与讨论	26
2.2.1 不同进水氨氮浓度和碳氮比对脱氮除磷效率的影响	26
2.2.2 不同进水 pH 值对牡蛎壳中碳酸钙溶解情况的分析	34
2.2.3 不同进水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 浓度对脱氮除磷效率的影响	35
2.2.4 不同回流比条件对系统脱氮除磷效率的影响	42
2.2.5 R 为 4:1 时不同进水碳氮比对脱氮除磷效率的影响	47
第三章 缺氧-好氧生物滤池中生物膜的特性研究	53
3.1 生物膜及其形成过程	53
3.1.1 生物膜的定义	53
3.1.2 生物膜的形成过程	53
3.2 生物膜的净化机理	54
3.3 生物滤池系统中生化作用机理的综合研究	54
3.3.1 缺氧-好氧生物滤池去除污染物的特性与机理分析	55
3.3.2 缺氧-好氧生物滤池系统内生物膜的特性研究	55
3.3.3 缺氧-好氧生物滤池测定生物量的实验方法	56
3.3.4 缺氧-好氧生物滤池中生物量的测定结果与分析	57
3.4 缺氧-好氧生物滤池中生物膜的生长状况	58
3.4.1 缺氧生物滤池中生物膜的生长状况	58
3.4.2 好氧生物滤池中生物膜的生长状况	58
第四章 结论与展望	59
4.1 结论	59
4.2 建议与展望	60
参考文献	61

论文发表.....	67
致 谢.....	68

厦门大学博士论文摘要库

第一章 绪 论

长期以来，城市污水的处理均以去除有机物和悬浮固体为目标，并不考虑对氮磷等无机营养物质的去除。随着污水排放总量的不断增加，以及化肥、合成洗涤剂 and 农药的广泛应用，废水中的氮磷营养物质对环境所造成的影响也逐渐引起了人们的注意。氮磷对水体环境的影响最为突出的是水体（特别是封闭水体）的富营养化，表现为藻类的过量繁殖及继而引起的水质恶化以致湖泊退化；其次是氨氮的耗氧特性会使水体的溶解氧降低，从而导致鱼类死亡和水体黑臭；此外，当水体的 pH 值较高时，氨对鱼类等水生生物也具有毒性。水环境污染和水质富营养化问题的尖锐化迫使越来越多的国家和地区制定严格的氨、氮排放标准。近年来，我国的社会经济取得了快速的发展，工业化和城市化程度不断提高，但是我国的水环境污染和水质富营养化状况越来越严重。在许多地区，防止饮用水污染和水体富营养化已成为防止水污染的重要问题，在缺水地区实现污水资源化也已提到议事日程上。我国新颁布实施的《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）也明确规定了适用于所有排污单位，非常严格的磷酸盐排放标准和较严格的氨氮排放标准，这就意味着今后绝大多数城市污水和工业废水处理厂都要考虑磷的处理，大部分要考虑氨氮的硝化处理或脱氮处理。因此，有效地降低废水中氮磷的含量已成为现代废水处理技术的一项新课题^[1]。

1.1 生物法脱氮除磷的原理和工艺

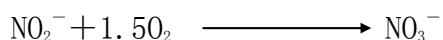
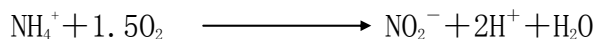
1.1.1 生物法脱氮原理

1.1.1.1 生物硝化过程

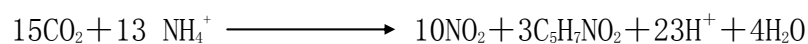
硝化反应是将氨氮转化为硝酸盐氮的过程。硝化反应是由一群自养型好氧微生物完成的。它包括两个基本反应步骤，第一阶段是由亚硝酸菌将氨氮转化为亚硝酸盐（ NO_2^- ），称为亚硝化反应。第二阶段则由硝酸菌将亚硝酸盐进一步氧化为硝酸盐，称为硝化反应。亚硝酸菌和硝酸菌统称为硝化菌，均是化能自养菌。

这类菌可以利用无机碳化合物作为碳源，通过 NH_3 、 NH_4^+ 、 NO_2^- 的氧化反应来获得能量^[1]。

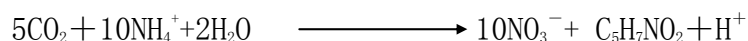
氨氮被氧化为亚硝酸盐、亚硝酸盐被氧化成硝酸盐的表示形式如下：



相对于以上的氧化代谢，合成代谢也在同时进行，这就导致了微生物的增长。合成的表示形式为：



（亚硝酸菌）



（硝酸菌）

1.1.1.2 生物反硝化过程

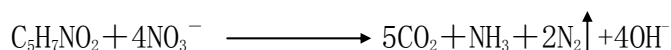
反硝化反应是在缺氧的条件下，将硝化过程中产生的亚硝酸盐和硝酸盐还原成气态氮（ N_2 、 N_2O 、 NO ）的过程。反硝化反应是由一群异养型微生物完成的生物化学过程。

反硝化过程中亚硝酸盐和硝酸盐的转化是通过反硝化细菌的同化作用和异化作用来完成的。异化作用就是将 NO_2^- 和 NO_3^- 还原为 N_2 、 N_2O 、 NO 等气体物质，主要是 N_2 。而同化作用是反硝化菌将 NO_2^- 和 NO_3^- 还原成 $\text{NH}_3\text{—N}$ 供新细胞合成之用，氮成为细胞质的成分，此过程可称为同化反硝化。

生物反硝化过程可以简单地用下式表示：



当环境中缺乏有机物时，无机物如氢、 NAS 等也可作为反硝化反应的电子供体，微生物还可通过内源呼吸消耗自身的原生质进行内源反硝化：



可见，内源反硝化的结果使细胞质减少，从而减少了反硝化菌的数量，并会有氨气产生。因此，当污水中碳源有机物不足时，应补充投加易于生物降解的碳源物质，如甲醇等。

1.1.1.3 生物硝化—反硝化过程的影响因素^[2]

(1) 温度

硝化反应的适宜温度范围是 30~35℃。温度低于 15℃时，硝化速率迅速降低，当温度低于 5℃时，硝化细菌的生命活动基本停止。

反硝化的最佳温度范围为 35~45℃。温度对硝化菌的影响比反硝化菌大。

(2) 溶解氧

硝化反应必须在好氧条件下进行，一般应维持混合液的溶解氧浓度为 2~3mg/L，溶解氧浓度为 0.5~0.7mg/L 是硝化细菌可以忍受的极限。

(3) pH 值

硝化反应的最佳 pH 值为 7.5~8.5，当 pH 值低于 7.0 时，硝化速率明显降低，低于 6.0 或高于 9.6 时，硝化反应将停止进行。

(4) C/N 比

C/N 比值是影响硝化速率和过程的重要因素。硝化菌是自养菌，硝化菌的产率或比增长速率比活性污泥异养菌低得多，若废水中 BOD₅ 值太高，将有助于异养菌迅速增殖，从而使微生物中硝化菌的比例下降。

反硝化需要充足的碳源，理论上 1gNO₃ 还原为 N₂ 需要碳源有机物（以 BOD 表示）2.86g。一般认为，当废水中的 BOD/TKN 值大于 4~6 时，可以认为碳源充足，不需要另外投加碳源，反之则要投加甲醇或其他易降解有机物作为碳源。

(5) 污泥龄

一般应取系统的污泥龄为硝化最小世代期的两倍以上。较长的污泥龄可增强硝化反应的能力，并可减轻有毒物质的抑制作用。

(6) 抑制物质

对硝化反应有抑制作用的物质有：过高浓度的氨氮、重金属、有毒物质以及有机物。一般来说，同种毒物对亚硝酸菌的影响比对硝酸菌大。

反硝化菌对有毒物质的敏感性比硝化菌低很多，与一般好氧异养菌相同。在应用一般好氧异养菌的文献数据时，应考虑驯化的影响。

1.1.2 生物法除磷原理

如图 1-1 所示,生物除磷主要是由一类通称为聚磷菌的微生物完成,这类微生物均属于异氧型细菌。在厌氧区内,聚磷菌在既没有溶解氧也没有原子态氧的厌氧条件下,吸收乙酸等低分子脂肪酸(来自兼性细菌水解产物或来自原污水),并合成聚 β -羟基丁酸盐(PHB)贮存于细胞内,所需的能量来源于菌体内聚磷的分解,并导致磷酸盐的释放。在好氧区内,聚磷菌以游离氧为电子受体,将贮存在胞内的 PHB 好氧分解,并利用该反应产生的能量,过量摄取水体中的磷酸盐,在胞内转化为聚磷,这就是好氧吸磷。好氧吸磷量大于厌氧放磷量,通过剩余污泥排放可实现生物除磷的目的^{[3][4]}。

从以上论述可知,在厌氧状态下放磷愈多,合成的 PHB 愈多,则在好氧状态下吸磷量也愈多,除磷的效果也愈好。

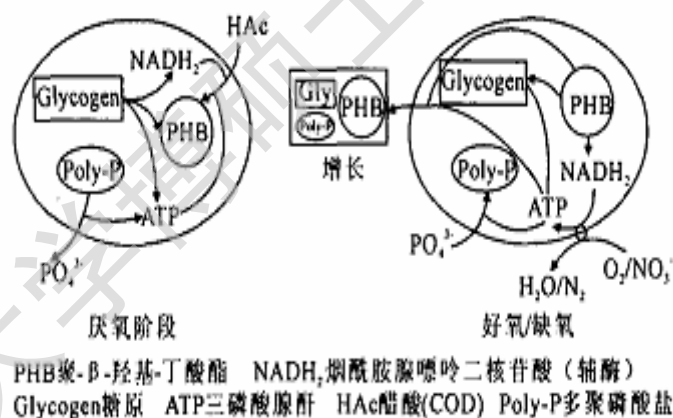


图 1-1 生物除磷工艺新陈代谢的生化过程^{[5][6]}

资料来源: P.M.J.Janssen etc. K.Meinema. Biological Phosphorus Removal Manual for Design and Operation, 2005.

1.1.2.1 生物法除磷的影响因素

(1) 溶解氧和氧化态氮^[2]

溶解氧的存在,将抑制厌氧菌的发酵产酸作用和消耗乙酸等低分子脂肪酸物质;硝态氮的存在,影响聚磷菌的代谢,也会消耗部分乙酸等低分子脂肪酸物质而发生反硝化作用,都影响磷的释放,从而影响在好氧条件下对磷的吸收。在好

氧区中要供给足够的溶解氧,以满足聚磷菌对 PHB 的分解和摄磷所需。一般厌氧段的溶解氧应严格控制在 0.2mg/L 以下,而好氧段的溶解氧应控制在 2.0mg/L 左右。

(2) 污泥龄

短的泥龄有利于控制好氧段硝化作用的发生,并利于厌氧段进行的充分释磷。因此,仅以除磷为目的的污水处理系统中,一般宜采用较短的泥龄。

(3) BOD 负荷和有机物性质

有机物为基质对磷的厌氧释放和好氧摄取也有差别,一般低分子易降解的有机物易被聚磷菌吸收,诱导磷释放的能力较强,而高分子难降解的有机物诱导磷释放的能力较弱^[2]。

(4) 温度

温度对除磷效果的影响不如对生物脱氮过程的影响明显。因为在高温、中温和低温条件下,不同菌群都具有生物除磷的能力,在 5~30℃ 的范围内,都可以得到很好的除磷效果,但在低温运行时厌氧区的停留时间要长一些^[2]。

(5) pH 值

生物除磷过程中受 pH 值的影响也比较明显,特别是在厌氧释磷阶段。pH 值在 6.0~8.0 的范围内时,磷的厌氧释放比较稳定。低 pH 值会导致释磷速率和醋酸盐吸收速率的降低,pH 值低于 6.0 时生物除磷的效果会大大下降^[7]。

1.1.3 生物法同步脱氮除磷的工艺

(1) A₁-A₂-O 工艺

A₁-A₂-O 工艺是 anaerobic-anoxic-oxic 工艺的英文缩写,该工艺是在 A₁-O (anaerobic -oxic) 的厌氧区之后、好氧区之前增设一个缺氧区,好氧区具有硝化功能,并使好氧区中的混合液回流至缺氧区,使之反硝化脱氮,其工艺流程如图 1-2。这样就构成了既除磷又脱氮的厌氧-缺氧-好氧系统。

A₁-A₂-O 工艺停留时间没有明显增加,除磷性能和污泥沉降性能依然很好。该工艺的缺氧和厌氧区都装有搅拌器,以保持污泥处于悬浮状态。在实际运行中,A₁-A₂-O 工艺在高负荷状态下运行才能获得良好的除磷效果,即污泥龄短,水力

停留时间短^[8]。

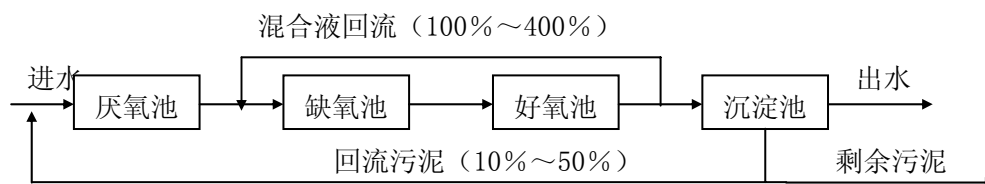


图 1-2 A₁-A₂-0 工艺

资料来源：黄翔峰，李春鞠等. 城市污水生物脱氮除磷技术的发展，2000

A₁-A₂-0 工艺的优点是工艺流程简单，总水力停留时间少于其他同类工艺，并不需要外加碳源，运行费用低。而且这种运行状况不利于丝状菌生长繁殖，基本不存在污泥膨胀问题。

A₁-A₂-0 工艺的缺点是除磷效果因受到污泥龄、回流污泥中携带的溶解氧和 NO₃⁻-N 的限制；同时，由于脱氮效果取决于混合液回流比，而该工艺的混合液回流比不宜太高，因此不能达到较好的脱氮效果。

(2) Phoredox 工艺

Phoredox（五段）工艺是 Bardenpho（四段）脱氮工艺的改进型^[9]，其差别在于第一个缺氧池前增加了一个厌氧池，工艺流程如图 1-3 所示：

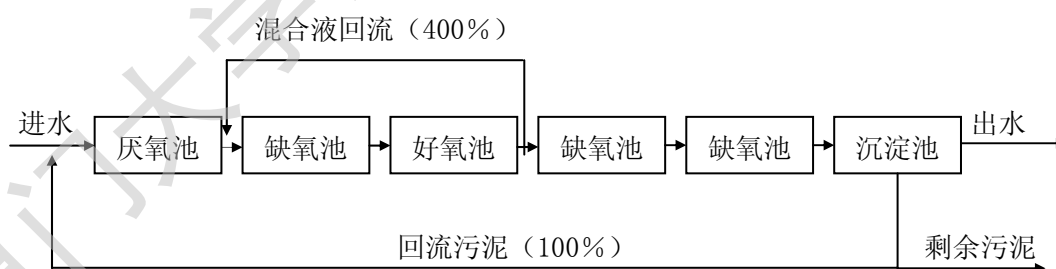


图 1-3 Phoredox 工艺

资料来源：张忠祥，钱易. 废水生物处理新技术[M], 2004

Phoredox 工艺本身也具有同时脱氮除磷的功能，但 Phoredox 工艺在缺氧池前增设了一个厌氧池保证了磷的释放，从而保证在好氧条件下有更强的吸收磷的能力，提高了除磷效率。最终好氧段为混合液提供短暂的曝气时间，也会减少二沉池出现厌氧状态而释放磷的可能性。

Phoredox 工艺的污泥龄较长，增加了碳氧化的能力。该工艺的缺点是污泥

回流携带硝酸盐回到厌氧池会对除磷有明显的不良影响。且受水质影响较大，对于不同的污水除磷效果不稳定。

(3) UCT 工艺及改良型 UCT 工艺

UCT 工艺与 A_1-A_2-O 工艺的不同之处在于沉淀池的污泥是回流到缺氧池而不是回流到厌氧池，如图 1-4 所示。这样可以防止由于硝酸盐氮进入厌氧池，破坏厌氧池的厌氧状态而影响系统的除磷效率。增加了从缺氧池到厌氧池的缺氧池的混合液回流，由缺氧池向厌氧池回流的混合液中含有较多的溶解性 BOD，而硝酸盐很少，为厌氧段内所进行的发酵提供了最优条件。

为了使进入厌氧池的硝态氮量尽可能少，保证污泥具有良好的沉淀性能，Capetown 大学又开发了改良型的 UCT 工艺。如图 1-5 所示，在改良型 UCT 工艺中，缺氧反应池被分为两个部分，硝化液回流到第二缺氧池，而将第一缺氧池混合液回流到厌氧池，最大限度地消除了混合回流液中硝酸盐对厌氧池放磷的不利影响^[10]。

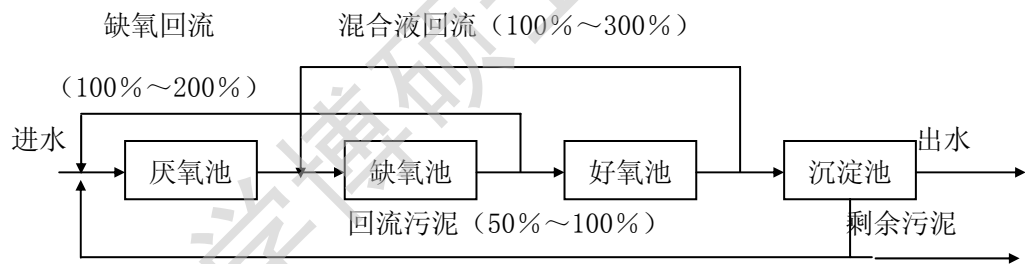


图 1-4 UCT 工艺

资料来源：黄明，张学洪. 城市污水生物脱氮除磷技术进展[J]，2004

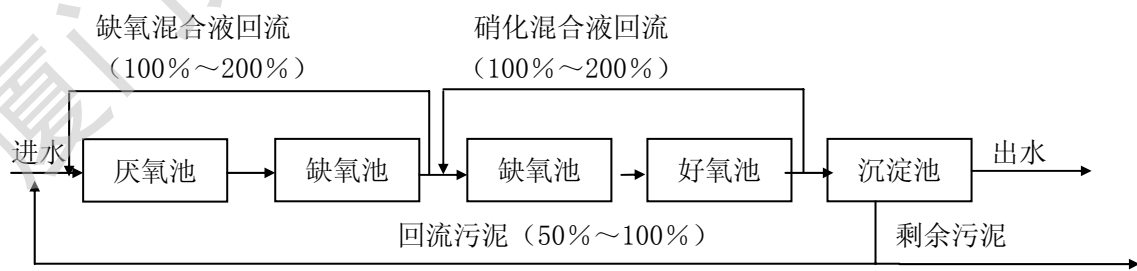


图 1-5 改良的 UCT 工艺

资料来源：黄明，张学洪. 城市污水生物脱氮除磷技术进展[J]，2004

(4) VIP 工艺

VIP 工艺反应池采用分格方式，如图 1-6 所示，将一系列体积较小的完全混

合式反应格串连在一起，这种形式形成了有机物的梯度分布，充分发挥了聚磷菌的作用，提高了厌氧池磷的释放和好氧池磷的吸收速度，因而比单个大体积的完全混合反应式反应池具有更高的除磷效果。缺氧池的分格使大部分反硝化反应都发生在前几格，有助于缺氧池的完全反硝化，这样在缺氧池的最后一格硝酸盐的量极少，基本上没有硝酸盐通过缺氧池的回流液进入厌氧池，保证了厌氧池严格的厌氧环境^{[9][11][12]}。

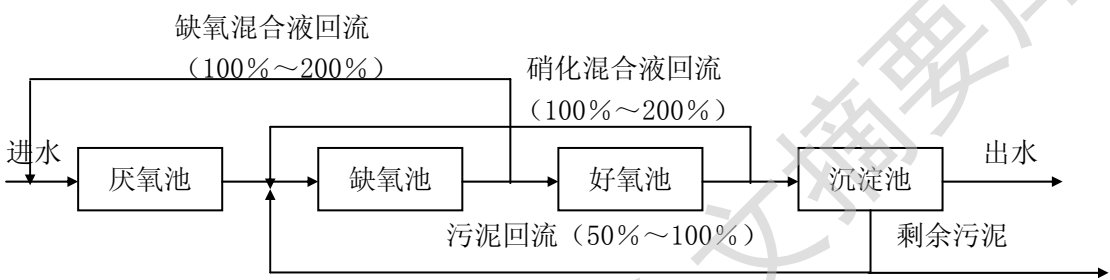


图 1-6 VIP 工艺

资料来源：郑兴灿，李亚新等. 污水除磷脱氮技术[M], 1998

(5) 氧化沟工艺

脱氮除磷的氧化沟是将氧化沟和其他脱氮除磷工艺结合起来，用氧化沟来实现本应有多个反应器来承担的任务，使脱氮除磷工艺更加紧凑，氧化沟的功能更加强。典型的结合方式为单独的厌氧池加氧化沟，在氧化沟中完成硝化和反硝化。也可以将厌氧池和氧化沟结合为一体，利用氧化沟原有的渠道流速，可以实现硝化液的高回流比，以达到较高程度的脱氮效率，同时无需任何回流提升动力。前置厌氧池又达到了同时除磷的目的^[13]。

(6) SBR 工艺

SBR 是一个间歇式的活性污泥系统，活性污泥的曝气、沉淀、出水排放和污泥回流均在一个池中进行，如图 1-7 所示。SBR 工艺一般可省去初沉池，也不需要二次沉淀池，不设污泥回流设备，多数情况下也不需要调节池，大大简化了工艺流程。该工艺运行方式可灵活调整，在单一池内能够取得脱氮除磷的良好效果。图 1-7 为 SBR 工艺典型运行方式，分为 6 个阶段^{[14][15]}：

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库